

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 863 174 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.09.1998 Patentblatt 1998/37(51) Int. Cl.⁶: C08J 3/14, C09D 177/00
// C08L77:00

(21) Anmeldenummer: 98100441.9

(22) Anmeldetag: 13.01.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 05.03.1997 DE 19708946

(71) Anmelder:

HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- Baumann, Franz-Erich, Dr.
48249 Dülmen (DE)
- Wilczok, Norbert
45481 Mülheim (DE)

(54) Herstellung von Polyamid-Fällpulvern mit enger Korngrößenverteilung und niedriger Porosität

(57) Für bestimmte Einsatzmöglichkeiten werden Polyamid-Pulver mit enger Korngrößenverteilung und niedriger Porosität benötigt.

Durch das erfindungsgemäße Fällverfahren mit einer vorangehenden Keimbildungsphase erhält man die gewünschten Produkte.

P	Th	z. K.		z. St.		Sch	We
SRP	Si	h	Da	Kos	Gr	FSB	
N	Infracor GmbH Gewerbliche Schutzrechte A/OZ 5159					B	H
Kor	11. SEP. 1998					No	Ki
O	L						Ra
B	EV	IT	L	PS	Am	Pr	
SB	Termin:						AU

EP 0 863 174 A1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Fällpulvern mit recht einheitlicher Korngröße und niedriger Porosität.

Beschichtungspulver auf Polyamid-Basis zeichnen sich durch ihre hohe Chemikalienbeständigkeit sowie sehr gute mechanische Eigenschaften aus. Dabei sind Pulver, die durch Umfällen aus ethanolischer Lösung erhalten werden, z. B. nach DE-OS 29 06 647, hinsichtlich ihres Verarbeitungsverhaltens solchen Produkten überlegen, die aus einem Mahlprozeß, z. B. nach DE-OS 15 70 392, erhalten werden, da die Fällung zu runderen und damit besser fluidisierbaren Partikeln führt. Außerdem besitzen Mahlpulver, wie man sie z. B. nach DE-PS 28 55 920 erhält, eine breite Korngrößenverteilung, die einen hohen Klassieraufwand bedingt. Ein weiterer Vorteil der Fällpulver besteht in der großen Variationsbreite des Molekulargewichts ($\eta_{rel} = 1,5$ bis $2,0$), während Mahlpulver nur bei einem $\eta_{rel} < 1,7$ wirtschaftlich herstellbar sind.

Das Fällverfahren in seiner bekannten Form aus alkoholischen Lösungen unter Druck stößt an seine technischen Grenzen, wenn danach kompakte Pulver mit einer niedrigen Porosität, ausgedrückt durch ihre BET-Oberflächen, hergestellt werden sollen. Dies gilt vor allem für Feinpulver mit einem Kornanteil $< 100 \mu m$ über 90 %, vor allem, wenn der für das Stauben verantwortliche Anteil $d < 32 \mu m$ mittels Siebung und Sichtung nur schwer abgetrennt werden kann: Dieser Anteil ist bei größerem Fällpulver weniger ausgeprägt. Wenn Pulver mit einer Kornobergrenze von $63 \mu m$, z. T. auch von $< 40 \mu m$, benötigt werden, müssen diese in einem oder mehreren Klassierschritten aus dem gefällten und getrockneten Rohpulver abgetrennt werden. Der im Rohpulver vorhandene Feinanteil $< 32 \mu m$ begrenzt bei Feinpulvern die Ausbeute an Nutzkorn. Zwar ist es nach DE-OS 35 10 689 möglich, durch Anwendung niedriger Lösetemperaturen zu feinen Pulvern mit recht einheitlicher Korngröße zu gelangen, diese Produkte sind normalerweise durch niedrige Schüttdichten und hohe BET-Oberflächen gekennzeichnet und deshalb schlechter fließend. Außerdem sollten die Pulver eine niedrige Porosität besitzen, ermittelt durch ihre BET-Oberfläche. Gemäß der DE-OS 44 21 454 können Polyamid-Fällpulver mit engen Korngrößenverteilungen und niedriger Porosität hergestellt werden. Mit diesem Verfahren werden jedoch sehr feine Polyamid-Pulver durch einen nachträglichen Mahlprozeß erhalten. Größere Pulver, wie sie für die Wirbelsinterbeschichtung eingesetzt werden, sollen einen hohen Anteil zwischen 60 und $150 \mu m$ enthalten, in diesen Fällen muß neben dem Staubanteil auch Grobkorn $> 250 \mu m$ durch Siebung abgetrennt werden.

Es besteht daher Bedarf an einem modifizierten Fällverfahren, das kompakte Pulver mit engerer Kornverteilung liefert, damit vorzugsweise eine Klassierung unnötig wird oder zumindest eine erhöhte Ausbeute bei der Klassierung durch Siebung bzw. Sichtungen erzielt werden kann. Außerdem sollten die Pulver eine niedrige Porosität besitzen, ermittelt durch ihre BET-Oberflächen.

Überraschenderweise wurde die Aufgabe gemäß der Patentansprüche gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Umfällung eines Homopolyamides oder eines einheitlich zusammengesetzten Copolyamids aus ethanolischer Lösung unter Druck zu kompaktem Pulver, dessen Schüttdichte bei vergleichbarer Korngrößenverteilung die Werte der Produkte gemäß DE-OS 35 10 689 übertrifft. Die aus DE-OS 35 10 690 bekannten Lösetemperaturen für das Polyamid von 135 bis $165^\circ C$, vorzugsweise 140 bis $155^\circ C$, Abkühlraten von $10 K/h$, vorzugsweise 105 bis $125^\circ C$ werden ebenfalls eingestellt; im konkreten Einzelfall können die für das jeweilige Polyamid und die im Hinblick auf eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute anzustrebenden Konzentrationen wünschenswerten Polyamidkonzentrationen von $\geq 10\%$, bevorzugt $\geq 15\%$, erforderlichen Lösetemperaturen durch Vorversuche ermittelt werden. Überraschend wurde jedoch gefunden, daß Polyamidpulver mit engerer Kornverteilung ausfallen, wenn der eigentlichen Fällung eine 10 bis 120 Minuten, vorzugsweise 30 bis 90 Minuten dauernde Keimbildungsphase vorangeschaltet wird, in der die PA-Lösung optisch klar bleibt und keine exotherme Kristallisation beobachtet wird. Hierzu wird die alkoholische Lösung $2 K$ bis $20 K$, vorzugsweise $5 K$ bis $15 K$ über der späteren Fälltemperatur isotherm über die vorgenannte Zeit hinweg gerührt und die Temperatur mit den obigen Kühlraten dann auf die möglichst konstant zu haltende Fälltemperatur abgesenkt. Im Hinblick auf die angestrebte mittlere Korngröße sind gemäß DE-OS 35 10 691 hohe Rührerdrehzahlen vorteilhaft, wenn geringe mittlere Korngrößen erhalten werden sollen. Geeignete Rührkessel sind dem Fachmann bekannt. Vorzugsweise werden Blattrührer eingesetzt.

Für die Umfällung können prinzipiell alle teilkristallinen Polyamide eingesetzt werden, besonders geeignete Polyamide sind z. B. die Polymerisate von Lactamen mit einer C-Atomzahl ≥ 10 bzw. die Polykondensate der entsprechenden ω -Aminocarbonsäuren sowie die Polykondensate aus aliphatischen Diaminen und Dicarbonsäuren mit jeweils ≥ 10 C-Atomen und Copolyamide aus den vorgenannten Monomeren. Bevorzugt wird hydrolytisch polymerisiertes PA 12 eingesetzt.

Ungeregelte Polyamide eignen sich ebenso wie geregelte Polyamide; ihre relative Lösungsviskosität, gemessen in 0,5%iger m-Kresollösung nach DIN 53 727 beträgt $1,4$ bis $2,0$, bevorzugt $1,5$ bis $1,8$.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Beschichtungspulvern, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyamid aus Lactamen bzw. ω -Aminocarbonsäuren mit mindestens 10 C-Atomen bzw. Diaminen und Dicarbonsäuren mit jeweils mindestens 10 C-Atomen oder Copolyamide aus den genannten Monomeren umgefällt wird, indem das Polyamid in einem aliphatischen Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen unter Druck gelöst, die Temperatur bis

zu einer Keimbildung ohne auszufallen erniedrigt, anschließend die Temperatur in einer zweiten Stufe bis zur Übersättigung weiter erniedrigt und nach der Fällung die Suspension getrocknet wird.

Das Polyamid wird im Alkohol, vorzugsweise Ethanol, bei 130 bis 165 °C, vorzugsweise bei 135 bis 155 °C, gelöst. Die Fällung wird dann isotherm bei 100 bis 130 °C durchgeführt, wobei zuvor eine Keimbildungsstufe 2 bis 20 °C, vorzugsweise 5 bis 15 °C, über der Fälltemperatur gehalten wird. In der Keimbildungsphase wird die Temperatur während 10 Minuten bis 2 Stunden, vorzugsweise 30 bis 90 Minuten, konstant gehalten. Als Polyamid eignet sich besonders Polylaurinlactam.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Polyamid-Fällpulver herstellen, die eine Kornobergrenze von 100 µm, mit mindestens 90% Anteil unter 90 µm, maximal 10% unter 32 µm und eine Schüttdichte über 400 g/l bzw. eine BET-Oberfläche unter 10 m²/g besitzen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können gewünschte Korngrößenverteilungen eingestellt werden. Tiefere Fälltemperaturen führen zu größerem Korn und niedrigen BET-Oberflächen. Für die Keimbildungstemperatur gilt: abnehmende Werte führen zu niedrigeren BET-Oberflächen sowie niedrigeren Grobanteilen (D 0,9).

Die Breite der Kornverteilung wird in nichtlinearer Weise beeinflusst: Unterhalb eines für jeden Stoff spezifischen Grenzwertes nehmen die Differenzen D 0,9 - D 0,1 ab, um nach Durchlaufen eines Optimums wieder breiter zu werden. Zusammen mit der Rührerdrehzahl verfügt man über 3 Freiheitsgrade, um den mittleren Korndurchmesser, Breite und BET-Oberfläche einzustellen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die bevorzugte Korngrößenverteilung der Polyamid-Pulver D 0,9 - D 0,1 < 60 µm, besonders bevorzugt < 50 µm.

Ohne Keimbildungsphase liegen die Differenzen D 0,9 - D 0,1 über 65 µm - 70 µm bei PA 12. Die so hergestellten Polyamid-Pulver können als Zusatz zu Coil-Coating Lacken eingesetzt werden. Die Polyamid-Pulver der beschriebenen Art können zur Metallbeschichtung nach dem elektrostatischen Sprühverfahren oder nach dem Wirbelsinterverfahren verwendet werden.

Dem Fachmann bekannte Additive (vgl. DE-OSS 35 10 689, 35 10 690, 35 10 691), wie Stabilisatoren, Nachkondensationskatalysatoren oder Pigmente, können bereits während der Lösestufe, vor der Keimbildungsphase oder auch nach der Fällung zur Suspension gegeben werden. Während der Keimbildungs- und Fällungsphase sollten keine Additive zudosiert werden, da sonst die isotherme Temperaturführung in beiden Stufen nicht gewährleistet ist. Thermische Inhomogenitäten im Reaktor sollten in diesen beiden Phasen soweit möglich vermieden werden, da damit eine breitere Kornverteilung und die Gefahr vorzeitiger Fällung bei hoher Temperatur, die dann zu sehr voluminösem Pulver mit sehr hohen BET-Oberflächen (über 15 bis 20 m²/g) führt, verbunden ist.

Die Trocknung der Ethanol suspension wird nach den z. B. in DE-OS 35 10 689 oder DE-OS 35 10 690 beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Die Klassierung der Rohpulver erfolgt mittels Sieben sowie in Zentrifugalrad-Windsichtern.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie in irgendeiner Weise einzuschränken. Die Korngrößenverteilungen werden durch Siebung sowie Lichtstreuung im Laserstrahl (Malvern Mastersizer S / 0 - 900 µm) ermittelt. Die innere Oberfläche wird nach Brunauer-Emmet-Teller (BET) bestimmt durch Adsorption von Stickstoff.

Es bedeuten:

- D_{0,1} in µm: Integrale Kornverteilung nach Laserbeugung, bei der 10 % unter dem genannten Durchmesser liegen
- D_{0,5} in µm: dto., bei der 50 % unter dem angegebenen Durchmesser liegen
- D_{0,9} in µm: dto., bei der 90 % unter dem genannten Durchmesser liegen
- Mittelwert: Erhalten aus der Volumenverteilung nach Laserbeugung
- Breite: Differenz der D_{0,9}- und D_{0,1}-Durchgänge der integralen Verteilungsfunktion

Beispiele

Beispiel 1: Einstufige Umfällung von unregelmäßigem PA 12 gemäß DE-OS 35 10 690 (nicht erfindungsgemäß)

400 kg unregelmäßiges, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12 mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,62 und einem Endgruppengehalt von 75 mmol/kg COOH bzw. 69 mmol/kg NH₂ werden mit 2.500 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1 % Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 3 m³-Rührkessel (d = 160 cm) auf 145 °C gebracht und unter Rühren (Blattrührer, d = 80 cm, Drehzahl = 85 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 124 °C reduziert und unter kontinuierlichem Abdestillieren des Ethanols mit einer Kühlrate von 25 K/h bei derselben Rührerdrehzahl die Innentemperatur auf 125 °C gebracht. Von jetzt an wird

bei gleicher Kühlrate die Manteltemperatur 2 K bis 3 K unter der Innentemperatur gehalten, bis bei 109 °C die Fällung, erkennbar an der Wärmeentwicklung, einsetzt. Die Destillationsgeschwindigkeit wird soweit erhöht, daß die Innentemperatur nicht über 109,3 °C ansteigt. Nach 20 Minuten fällt die Innentemperatur ab, was das Ende der Fällung anzeigt. Durch weiteres Abdestillieren und Kühlung über den Mantel wird die Temperatur der Suspension auf 45 °C gebracht und die Suspension danach in einen Schaufeltrockner überführt. Das Ethanol wird bei 70 °C/500 mbar abdestilliert, und der Rückstand anschließend bei 20 mbar/86 °C 3 Stunden nachgetrocknet.

Siebanalyse:	< 32 µm:	8 Gew.-%	Laserbeugung < 30,5 µm:	6,8 %
	< 40 µm:	17 Gew.-%		
	< 50 µm:	26 Gew.-%	Mittelwert D 0,5:	61 µm
	< 63 µm:	55 Gew.-%		
	< 80 µm:	92 Gew.-%	Breite D (0,9 - 0,1):	87 µm
	< 100 µm:	100 Gew.-%	(0,9 - 0,1)	

Schüttdichte: 433 g/l

Beispiel 2: Einstufige Umfällung von geregeltem PA 12 gemäß DE-OS 44 21 454 (nicht erfindungsgemäß)

Man wiederholt Beispiel 1 mit einem PA 12-Granulat, das durch hydrolytische LL-Polymerisation in Gegenwart von 1 Tl. Dodecandisäure/100 Tl. LL erhalten worden ist: $\eta_{rel} = 1,60$, $[COOH] = 132 \text{ mmol/kg}$, $[NH_2] = 5 \text{ mmol/kg}$.

Mit Ausnahme der Rührerdrehzahl (100 Upm) entsprechen die Löse-, Fäll- und Trocknungsbedingungen dem Beispiel 1.

Schüttdichte: 425 g/l

Siebanalyse:	< 32 µm:	8 Gew.-%
	< 40 µm:	27 Gew.-%
	< 50 µm:	61 Gew.-%
	< 63 µm:	97 Gew.-%
	< 90 µm:	100 Gew.-%

Dieses Pulver wird durch Sieben und Sichten in folgende Fraktionen klassiert:

Sichtergrobgut:	< 32 µm:	2 Gew.-%
	< 45 µm:	10 Gew.-%
	< 63 µm:	20 Gew.-%
	< 80 µm:	80 Gew.-%
	< 90 µm:	100 Gew.-%

Sichterfeingut:	< 32 μm :	45 Gew.-%
	< 40 μm :	75 Gew.-%
	< 63 μm :	92 Gew.-%
	< 80 μm :	96 Gew.-%
	< 90 μm :	100 Gew.-%

Beispiele 3 und 4: (nicht erfindungsgemäß)

Man wiederholt Beispiel 2 mit dem gleichen geregelten PA 12-Muster mit folgenden Verfahrensparametern.

Beispiel	Drehzahl d. R. Upm	Lösetemperatur $^{\circ}\text{C}$	Fälltemperatur $^{\circ}\text{C}$	Schüttdichte g/l	BET m^2/g	Kornverteilung D 0,1/0,5/0,9
3	85	140	113	450	6,35	29/64/101
4	85	140	112	454	4,46	34/65/99

Beispiel 5: Einstufige Umfällung von PA 1010 (nicht erfindungsgemäß)

Man fällt entsprechend Beispiel 1 400 kg eines durch Polykondensation von 1,10-Decandiamin und Sebacinsäure erhaltenen PA 1010-Musters mit folgenden Kenndaten um: $\eta_{\text{rel}} = 1,84$, $[\text{COOH}] = 62 \text{ mmol/kg}$, $[\text{NH}_2] = 55 \text{ mmol/kg}$.

Die Fällbedingungen werden gegenüber Beispiel 1 folgendermaßen abgeändert:

Fälltemperatur: 120 $^{\circ}\text{C}$, Fällungszeit: 2 Stunden, Rührerdrehzahl: 90 Upm

Schüttdichte: 417 g/l

Siebanalyse:	< 32 μm :	6,0 Gew.-%
	< 45 μm :	8,5 Gew.-%
	< 63 μm :	23,5 Gew.-%
	< 100 μm :	96,1 Gew.-%
	< 160 μm :	99,7 Gew.-%
	< 200 μm :	99,9 Gew.-%
	< 250 μm :	100,0 Gew.-%

Beispiel 6: Einstufige Umfällung von PA 1012 (nicht erfindungsgemäß)

Man fällt entsprechend Beispiel 1 400 kg eines durch Polykondensation von 1,10-Decandiamin und Dodecandisäure erhaltenen PA 1012-Granulatmusters mit folgenden Daten um: $\eta_{\text{rel}} = 1,76$, $[\text{COOH}] = 46 \text{ mmol/kg}$, $[\text{NH}_2] = 65 \text{ mmol/kg}$.

Fällbedingungen werden gegenüber Beispiel 1 folgendermaßen abgeändert:

Lösetemperatur: 155 $^{\circ}\text{C}$, Fälltemperatur: 123 $^{\circ}\text{C}$, Fällungszeit: 40 Minuten,
Rührerdrehzahl: 110 Upm

Schüttdichte: 510 g/l

Siebanalyse:	< 32 μm :	0,2 Gew.-%
	< 100 μm :	44,0 Gew.-%
	< 250 μm :	99,8 Gew.-%

Beispiel 7: Einstufige Umfällung von PA 1012 (nicht erfindungsgemäß)

Man wiederholt Beispiel 6 mit folgenden Änderungen:

Fälltemperatur: 125 °C, Fällungszeit: 60 Minuten

Schüttdichte: 480 g/l

Siebanalyse:	< 32 μm :	0,1 Gew.-%
	< 100 μm :	72,8 Gew.-%
	< 250 μm :	99,7 Gew.-%

Beispiel 8: Einstufige Umfällung von PA 1012 (nicht erfindungsgemäß)

Man wiederholt Beispiel 4 mit folgenden Änderungen:

Fälltemperatur: 128 °C, Fällungszeit: 90 Minuten

Schüttdichte: 320 g/l

Siebanalyse:	< 32 μm :	0,5 Gew.-%
	< 100 μm :	98,5 Gew.-%
	< 250 μm :	99,6 Gew.-%

Beispiel 9: Einstufige Umfällung von PA 1212 (nicht erfindungsgemäß)

Man fällt entsprechend Beispiel 1 400 kg eines durch Polykondensation von 1,10-Decandiamin und Dodecandisäure erhaltenen PA 1212-Granulatmusters mit folgenden Daten um: $\eta_{\text{rel}} = 1,80$, $[\text{COOH}] = 3 \text{ mmol/kg}$, $[\text{NH}_2] = 107 \text{ mmol/kg}$.

Fällbedingungen werden gegenüber Beispiel 1 folgendermaßen abgeändert:

Lösetemperatur: 155 °C, Fälltemperatur: 117 °C, Fällungszeit: 60 Minuten,

Rührerdrehzahl: 110 Upm

Schüttdichte: 450 g/l

Siebanalyse:	< 32 μm :	0,5 Gew.-%
	< 100 μm :	54,0 Gew.-%
	< 250 μm :	99,7 Gew.-%

10 Beispiel 10: Zweistufige Umfällung von unregelmäßigem PA 12 (erfindungsgemäß)

400 kg unregelmäßiges, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12 mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,62 und einem Endgruppengehalt von 75 mmol/kg COOH bzw. 69 mmol/kg NH_2 werden mit 2.500 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1 % Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 3 m³-Rührkessel ($\alpha = 160$ cm) auf 145 °C gebracht und unter Rühren (Blattrührer, $\alpha = 80$ cm, Drehzahl = 49 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 124 °C reduziert und unter kontinuierlichem Abdestillieren des Ethanols mit einer Kühlrate von 25 K/h bei der derselben Rührerdrehzahl die Innentemperatur auf 125 °C gebracht. Von jetzt an wird bei gleicher Kühlrate die Manteltemperatur 1 K bis 3 K unter der Innentemperatur gehalten. Die Innentemperatur wird mit gleicher Kühlrate auf 117 °C gebracht und dann 60 Minuten konstant gehalten. Danach wird weiter bei einer Kühlrate von 40 K/h abdestilliert und so die Innentemperatur auf 111 °C gebracht. Bei dieser Temperatur setzt die Fällung ein, erkennbar an der Wärmeentwicklung. Die Destillationsgeschwindigkeit wird soweit erhöht, daß die Innentemperatur nicht über 111,3 °C ansteigt. Nach 25 Minuten fällt die Innentemperatur ab, was das Ende der Fällung anzeigt. Durch weiteres Abdestillieren und Kühlung über den Mantel wird die Temperatur der Suspension auf 45 °C gebracht und die Suspension danach in einen Schaufeltrockner überführt. Das Ethanol wird bei 70 °C/ 400 bar abdestilliert und der Rückstand anschließend bei 20 mbar/86 °C 3 Stunden nachgetrocknet.

Die Pulvereigenschaften gehen aus Tabelle 1 hervor.

Beispiele 11 bis 13: Zweistufige Umfällung von regelmäßigem PA 12

Beispiel 10 wird mit den in Tab. 1 angegebenen Rührerdrehzahlen wiederholt. Beispiele 10 bis 13 illustrieren die bei vergleichbarem Kornspektrum erzielbaren höheren Schüttdichten.

Beispiele 14 bis 27: Zweistufige Umfällung von regelmäßigem PA 12

Man wiederholt Beispiel 10 mit einem PA 12-Granulat, das durch hydrolytische LL-Polymerisation in Gegenwart von 1 Tl. Dodecandisäure/100 Tl. LL erhalten worden ist: $\eta_{\text{rel}} = 1,61$, $[\text{COOH}] = 138$ mmol/kg, $[\text{NH}_2] = 7$ mmol/kg. Rührerdrehzahl, Löse-, Keimbildungs- und Fälltemperaturen gehen aus Tab. 2 hervor, dazu so die Pulvereigenschaften. Diese Beispiele sind mit Beispiel 2 bis 4 zu vergleichen und illustrieren den kompakteren Korncharakter - erkennbar an höherer Schüttdichte und in der Regel niedrigerer BET-Oberfläche - bei gleichzeitig engerer Kornverteilung: Die Beispiele 14 und 15 illustrieren den Gang des Kornspektrums zu gröberen Partikeln mit sehr kleiner BET-Oberfläche bei tieferen Fälltemperaturen. Beispiele 16 bis 27 verdeutlichen, daß die mittlere Korngröße sowie die Kornobergrenze bei gleichen Fälltemperaturen abfallen, wenn die Keimbildungsphase vorgeschaltet wird.

Beispiel 28: Zweistufige Umfällung von PA 1010

Man fällt entsprechend Beispiel 10 400 kg eines durch Polykondensation von 1,10-Decandiamin und Sebacinsäure erhaltenen PA 1010-Musters mit folgenden Daten um: $\eta_{\text{rel}} = 1,84$, $[\text{COOH}] = 62$ mmol/kg, $[\text{NH}_2] = 55$ mmol/kg. Die Fällbedingungen werden gegenüber Beispiel 10 folgendermaßen abgeändert:

Lösetemperatur: 155 °C, Keimbildungstemperatur/Zeit: 128 °C/60 min
 Fälltemperatur: 120 °C, Fällungszeit: 1 Stunde, Rührerdrehzahl: 90 Upm
 Schüttdichte: 440 g/l

Siebanalyse:	< 32 μm :	4,2 Gew.-%
	< 63 μm :	28,6 Gew.-%
	< 100 μm :	86,1 Gew.-%
	< 160 μm :	99,7 Gew.-%
	< 250 μm :	100,0 Gew.-%

Beispiel 29: Zweistufige Umfällung von PA 1012

Man fällt entsprechend Beispiel 10 400 kg eines durch Polykondensation von 1,10-Decandiamin und Dodecandisäure erhaltenen PA 1012-Granulatemusters mit folgenden Daten um: $\eta_{\text{rel}} = 1,76$, $[\text{COOH}] = 46 \text{ mmol/kg}$, $[\text{NH}_2] = 65 \text{ mmol/kg}$ (wie in Beispiel 4).

Die Fällbedingungen werden gegenüber Beispiel 10 folgendermaßen abgeändert:

Lösetemperatur: 155 °C, Keimbildungstemperatur: 141 °C, Fälltemperatur: 123 °C,
 Fällungszeit: 40 Minuten, Rührerdrehzahl: 110 Upm
 Schüttdichte: 530 g/l

Siebanalyse:	< 32 μm :	1,3 Gew.-%
	< 100 μm :	34,1 Gew.-%
	< 250 μm :	99,7 Gew.-%

Beispiel 30: Zweistufige Umfällung von PA 1012

Man wiederholt Beispiel 29 mit folgenden Änderungen:

Keimbildungszeit: 90 Minuten

Schüttdichte: 530 g/l

Siebanalyse:	< 32 μm :	0,8 Gew.-%
	< 100 μm :	32,2 Gew.-%
	< 250 μm :	99,8 Gew.-%

Beispiel 31: Zweistufige Umfällung von PA 1012

Man wiederholt Beispiel 29 mit folgenden Änderungen:

Keimbildungszeit: 120 Minuten

Schüttdichte: 530 g/l

Siebanalyse:	< 32 μm :	0,3 Gew.-%
	< 100 μm :	28,4 Gew.-%
	< 250 μm :	99,8 Gew.-%

10 Beispiel 32: Zweistufige Umfällung von PA 1212

Man fällt entsprechend Beispiel 10 400 kg eines durch Polykondensation von 1,10-Decandiamin und Dodecandisäure erhaltenen PA 1212-Granulatmusters mit folgenden Daten um: $\eta_{\text{rel}} = 1,80$, $[\text{COOH}] = 3 \text{ mmol/kg}$, $[\text{NH}_2] = 107 \text{ mmol/kg}$.

15 Die Fällbedingungen werden gegenüber Beispiel 1 folgendermaßen abgeändert:

Lösetemperatur: 155 °C, Keimbildungstemperatur: 123 °C, Keimbildungszeit: 60 min
 Fälltemperatur: 117 °C, Fällungszeit: 60 Minuten, Rührerdrehzahl: 110 Upm
 Schüttdichte: 480 g/l

Siebanalyse:	< 32 μm :	1,3 Gew.-%
	< 100 μm :	56,6 Gew.-%
	< 250 μm :	99,8 Gew.-%

Variationen bei der Fällung von unregelmäßigem PA 12: Einfluß der Rührerdrehzahl					Lösephase bei allen Beispielen 145 °C/60 min		
Beispiel	Keimbildungstemperatur °C	Keimbildungszeit min	Fälltemperatur °C	Drehzahl Upm	Schüttdichte g/l	Breite D(0,9)-D(0,1) µm	Mittelwert des Kornspektrums µm
10	117	60	111	49	486	80,11	87,51
11	117	60	111	45	445	89,76	95,41
12	117	60	111	41	465	111,43	108,83
13	117	60	111	42	456	110,36	106,81

Temperaturvariationen bei der Fällung von geregeltem PA 12					Lösephase bei allen Beispielen 140 °C/60 min		
Beispiel	Keimbildungstemperatur °C	Keimbildungszeit min	Fälltemperatur °C	Drehzahl Upm	BET m²/g m³/g	Schüttdichte g/l	Kornspektrum < 10/50/90 %
14	119	60	108	54	2.40		45/95/139
15	119	60	110	54	1.97	486	41/85/126
16	119	60	112	54	4.73	448	36/62/90
17	119	60	113	54	5.70	420	33/58/85
18	119	60	113	54	5.83	420	30/57/84
19	119	60	113	54		411	29/56/82
20	117	60	113	54	6.69	408	28/54/78
21	117	60	113	54		413	30/55/81
22	117	60	113	54		412	29/53/78
23	117	60	112	54	5.87	424	39/63/90
24	117	60	112	54	5.64	415	37/62/91
25	117	60	112	54		429	32/59/88
26	116	60	113	54	6.73	417	29/55/83
27	116	60	113	54	7.99	404	26/53/83

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Fällpulver mit enger Korngrößenverteilung und niedriger Porosität, dadurch gekennzeichnet,
 5 daß ein Polyamid aus Lactamen bzw. ω -Aminocarbonsäuren mit mindestens 10 C-Atomen bzw. Diaminen und Dicarbonsäuren mit jeweils mindestens 10 C-Atomen oder Copolyamide aus den genannten Monomeren umgefällt wird, indem das Polyamid in einem aliphatischen Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen unter Druck gelöst, die Temperatur bis zu einer Keimbildung ohne auszufallen erniedrigt, anschließend die Temperatur in einer zweiten Stufe bis zur Übersättigung weiter erniedrigt und nach der Fällung die Suspension getrocknet wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol Ethanol verwendet, das Polyamid bei 130 bis 165 °C gelöst und die Fällung isotherm bei 100 bis 130 °C durchgeführt wird, wobei zuvor eine Keimbildungsstufe 2 bis 20 °C über der Fälltemperatur eingehalten wird.
- 15 3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid bei 135 bis 155 °C gelöst wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Keimbildungsphase 5 bis 15 °C über der Fälltemperatur gehalten wird.
- 25 5. Verfahren einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Keimbildungsphase die Temperatur während 10 Minuten bis 2 Stunden konstant gehalten wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß während der Keimbildungsphase die Temperatur während 30 bis 90 Minuten konstant gehalten wird.
- 35 7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamid Polylaurinlactam eingesetzt wird.
- 40 8. Verfahren zur Herstellung eines Polyamid-Pulvers nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Pulver eine Kornobergrenze von 100 μ m besitzt, mindestens 90 % Anteil unter 90 μ m maximal 10 % unter 32 μ m und eine Schüttdichte über 400 g/l bzw. eine BET-Oberfläche unter 10 m²/g besitzt.
9. Verwendung eines Polyamid-Pulvers nach einem der vorherigen Ansprüche als Zusatz zu Coil-Coating Lacken.
- 45 10. Verwendung eines Polyamid-Pulvers nach einem der vorherigen Ansprüche zur Metallbeschichtung nach dem elektrostatischen Sprühverfahren.
- 50 11. Verwendung eines Polyamid-Pulvers nach einem der vorherigen Ansprüche zur Metallbeschichtung nach dem Wirbelsinterverfahren.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 0441

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,X	DE 35 10 690 A (HÜLS AG) 25. September 1986 * Ansprüche 1-4 *	1-11	C08J3/14 C09D177/00 //C08L77:00
D,X	DE 44 21 454 A (HÜLS AG) 21. Dezember 1995 * Ansprüche 1-10 *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28. Mai 1998	
		Prüfer Hallemesch, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentsdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument 3 : Mitglied der gleichen Patentfamilie übersetzendes Dokument	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.